

⑤1

Int. Cl.:

C 09 d, 7

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES PATENTAMT



⑤2

Deutsche Kl.: 22 g, 3/72

⑩

⑪

⑫

⑬

⑭

Offenlegungsschrift 1 644 798

Aktenzeichen: P 16 44 798.6 (F 49925)

Anmeldetag: 11. August 1966

Offenlegungstag: 24. September 1970

Ausstellungspriorität: —

⑳

Unionspriorität

㉑

Datum: 13. August 1965

㉒

Land: V. St. v. Amerika

㉓

Aktenzeichen: 479523

⑤4

Bezeichnung: Durch Strahlung härtbare urethanmodifizierte Überzugsmasse

⑥1

Zusatz zu: —

⑥2

Ausscheidung aus: —

⑦1

Anmelder: Ford-Werke AG, 5000 Köln-Deutz

Vertreter: —

⑦2

Als Erfinder benannt: Taylor, Clement R., Birmingham, Mich. (V. St. A.)

Benachrichtigung gemäß Art. 7 § 1 Abs. 2 Nr. 1 d. Ges. v. 4. 9. 1967 (BGBl. I S. 960): 9. 10. 1969
Prüfungsantrag gemäß § 28 b PatG ist gestellt

DT 1 644 798

● 9. 70 009 839/547

16/70

BEST AVAILABLE COPY

DR. ANTON KOHLER
PATENTANWALT

Belegexemplar
Darf nicht geändert werden

1644798
8 MÜNCHEN 13,
GOERRESSTRASSE 17 · TEL. 551552

JK - 1652

Ford-Werke Aktiengesellschaft, Köln-Niehl

Durch Strahlung härtbare urethanmodifizierte Überzugsmasse

Die Erfindung betrifft durch Strahlung härtbare urethanmodifizierte Farbbinder. Sie betrifft auch die Anwendung dieser Binder als Überzugsmassen oder Anstrichmittel für Fertigungsgegenstände, insbesondere mit Holz- und/oder Metalloberflächen, die dadurch dekorative und abriebsbeständige Überzüge erhalten. Insbesondere betrifft die Erfindung einen Farbbinder oder eine Anstrichs- und Überzugsmasse, die ein Additionsprodukt enthält, welches durch Umsetzen eines Diisocyanates und eines Acrylmonomeren mit einer Hydroxylgruppe und 3 bis 12 Kohlenstoffatomen in einem Überschuß dieses Monomeren erhalten wurde und die Anwendung dieses Überzugsmaterials und insbesondere von Farbbindern oder Überzugsmaterialien, die ein olefinisch ungesättigtes, organisches Harz,

009839/0547

BAD ORIGINAL

Vinylmonomere und dieses Additionsprodukt enthalten, deren Binderbestandteile durch ionisierende Strahlung copolymerisierbar sind.

Die Aufgabe besteht in der Verwendung eines aus einem Diisocyanat und einem Acrylmonomeren mit einer Hydroxylgruppe und 3 bis 12 Kohlenstoffatomen in einem Überschuß dieses Monomeren erhaltenen Additionsproduktes als Binder in strahlungshärtbaren Überzugsmassen und in der Herstellung eines urethanmodifizierten Farb- oder Anstrich- oder Überzugsbinders, der spezifisch zur Strahlungshärtung geeignet ist.

Unter dem hier verwendeten Ausdruck "Farbe" oder "Anstrichs- oder Überzugsmasse" sind sowohl Massen zu verstehen, die fein zermahlenes Pigment und/oder Füllstoffe in dem Binder enthalten, als auch der Binder ohne Pigment und/oder Füllstoff oder nur mit einem sehr geringen Gehalt derselben, die gegebenenfalls auch gefärbt sein können, sowie andere Oberflächenüberzugsmassen, die den Binder enthalten und sich somit allgemein analog zu Emaille, Firnis oder Lackgrundlagen bezeichnen lassen. Somit kann der Binder, welcher schließlich in einen dauerhaften, gegenüber üblichen Betriebsbedingungen beständigen Film durch das abschließende Härten überführt wird, als einziger Bestandteil oder praktisch einziger Bestandteil zur Herstellung des Filmes verwendet werden, oder er kann als Trägerstoff für pigmentäre Stoffe und/oder mineralisches Füllstoffmaterial dienen.

Der hier angewandte Ausdruck "ionisierende Strahlung" bezeichnet eine Strahlung mit ausreichender Energie, um ein Elektron

009839/0547

aus einem Gasatom unter Bildung eines Ionenpaares zu entfernen und infolgedessen ist eine Strahlung mit einer Energie von etwa 5 000 Elektronenvolt oder einer Äquivalenten Größe hierzu zur Durchführung der Polymerisation der hier beschriebenen Anstrichfilme verwendbar. Das bevorzugte Verfahren zur Härtung der Filme aus den vorliegenden Farbbindern auf den Unterlagen, auf die sie aufgetragen sind, besteht darin, daß diese Filme einem Strahl von die Polymerisation bewirkenden Elektronen ausgesetzt werden, welcher an seiner Abgabestelle innerhalb des Bereiches von etwa 150 000 bis 450 000 Elektronenvolt oder einer Äquivalenten Größe hierzu liegt. Bei diesem Härtungsverfahren wird bevorzugt ein Minimum von 25 000 Elektronenvolt je 2,5 cm Abstand zwischen der Strahlungsendestelle und dem Werkstück angewandt, falls der dazwischenliegende Raum durch Luft gefüllt ist. Regelungen werden hinsichtlich des relativen Widerstandes des dazwischenliegenden Gases vorgenommen, welches vorzugsweise aus einem sauerstofffreien Inertgas wie Stickstoff oder Helium besteht. Es liegt jedoch im Rahmen der Erfindung, die Polymerisation entweder durch eine Strahlung, die üblicherweise als "Strahlung mit Teilchen von hoher Energie" bezeichnet wird oder mit einer "ionisierenden elektromagnetischen Strahlung" auszuführen.

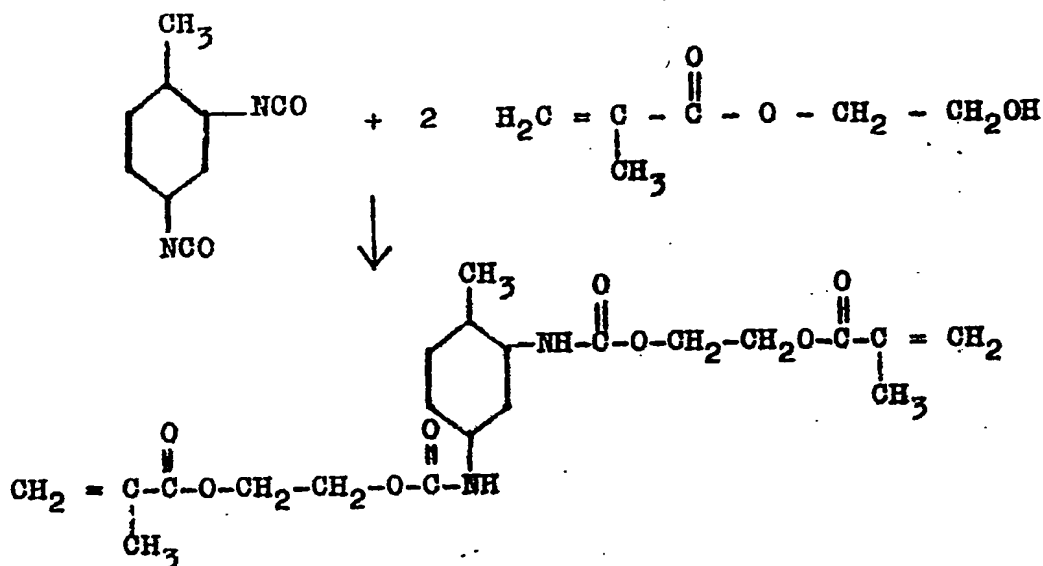
Der hier angewandte Ausdruck "Vinyl" bezeichnet organische Polymere oder Monomere mit einer endständigen Gruppierung

$$- \overset{\text{H}}{\underset{\cdot}{\text{C}}} = \overset{\cdot}{\underset{\cdot}{\text{C}}} - \text{H}.$$

Bei seiner hier angewandten Bedeutung werden mit dem Ausdruck "Acrylmonomeres" Alpha-Beta-einfach-ungesättigte Monocarbonsäuren oder Ester derselben verstanden, zu denen, ohne darauf begrenzt zu sein, Acrylsäure, Alkylacrylsäuren, beispielsweise Methacrylsäure, Ester von einwertigen oder mehrwertigen Alkoholen der Acrylsäure und der Alkylacrylsäuren, andere sauerstoffhaltige Derivate der Acrylsäure und der Alkylacrylsäuren, wie z.B. Glycidylmethacrylat, 2-Hydroxyäthylmethacrylat und dergleichen und in bestimmten Fällen halogenierte Derivate derselben, wie z.B. Chloracrylsäure und Ester derselben gehören.

Gemäß dem nachfolgenden Reaktionsschema wird das Acrylurethan-Acryladditionsprodukt hergestellt durch anteilsweise Zugabe eines Diisocyanatmonomeren zu dem hydroxylgruppenhaltigen Vinylmonomeren unter fortgesetztem Rühren. Das Vinylmonomere kann in einer Lösung in einem inerten Lösungsmittel sein und das Umsetzungsgemisch wird vorzugsweise in einer inerten Atmosphäre, beispielsweise Stickstoff, gehalten, während die Umsetzung ausgeführt wird. Die Zugabe sollte mit solcher Geschwindigkeit erfolgen, daß die erhaltene exotherm erfolgende Temperatursteigerung etwa 32°C nicht übersteigt. Im folgenden Reaktionsschema ist die allgemeine Umsetzung anhand einer bevorzugten Ausführungsform, der Verwendung eines Tolyldiisocyanates und 2-Hydroxyäthylmethacrylat, dargestellt:

009839/0647



Bei der Umsetzung zwischen den Gruppen - NCO des Diisocyanates und den HO-Gruppen der Vinylmonomeren bleibt die Vinylunsättigung unumgesetzt. Die Umsetzung verläuft exotherm und sich selbst unterhaltend. Bei bestimmten Diisocyanaten, beispielsweise 2,4-Diisocyanat, reagiert eine der beiden Isocyanatgruppen mit einer Hydroxylgruppe mit weit größerer Geschwindigkeit als die andere.

Zu den verwendbaren Diisocyanaten gehören 2,4-Tolylen-diisocyanat, 2,6-Tolylendiisocyanat, 1,3-Xylylendiisocyanat, 1,4-Xylylendiisocyanat, 1,5-Naphthalendiisocyanat, m-Phenylendiisocyanat, p-Phenylendiisocyanat, Hexamethylendiisocyanat, 3,3'-Dimethyl-4,4'-diphenylmethandiisocyanat, 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat, 3,3'-Dimethylbiphenylendiisocyanat,

4,4'-Biphenylendiisocyanat, 3,3'-Dimethoxy-4,4'-dimethyl-4,4'-biphenylendiisocyanat, Durendiisocyanat, 1-Phenoxy-2,4'-phenylendiisocyanat, 1-tert-Butyl-2,4-phenylendiisocyanat und ähnliche. Einige der vorstehenden Verbindungen können zwar verwendet werden, sind jedoch für eine Verwendung in irgendeinem größeren Maßstab ziemlich teuer. Bei speziellen Anwendungsgebieten kann es vorteilhaft sein, ein halogeniertes Diisocyanat, beispielsweise 1-Chlor-2,4-phenylendiisocyanat zu verwenden.

Die erhaltenen Produkte haben ein Molekulargewicht von weniger als etwa 900 und vorzugsweise weniger als etwa 600. Sie können auf eine Unterlage aufgetragen werden und darauf durch ionisierende Strahlung ohne Mitverwendung anderer durch Strahlung hiermit copolymerisierbarer Stoffe polymerisiert werden. Andererseits können sie jedoch auch als Bestandteile von durch Strahlung härtbaren Farbbindern verwendet werden. Hierzu können sie mit Vinylmonomeren, beispielsweise Acrylmonomeren, Vinylkohlenwasserstoffmonomeren oder Gemischen davon vermischt werden und auf der zu übersiehenden Unterlage durch Strahlung hiermit copolymerisiert werden. Vorzugsweise werden jedoch die Produkte als urethanmodifizierende Bestandteile in einer durch Strahlung härtbaren filmbildenden Lösung eines olefinisch ungesättigten Harzes mit einem Molekulargewicht oberhalb etwa 1 000 und der vorher beschriebenen Vinylmonomeren verwendet. Die verwendeten Harze weisen etwa 0,5 bis 3,

009839/0547

vorzugsweise 1 bis 2 olefinisch ungesättigte Einheiten je 1 000 Einheiten des Molekulargewichtes auf und hierzu gehören Polyesterharze, siliconmodifizierte Polyesterharze, Acrylharze, modifizierte Acrylharze und dergleichen. Das Molekulargewicht dieser Harze variiert etwas in Abhängigkeit von der Art, jedoch werden vorteilhafterweise solche verwendet, die im Bereich von etwa 2 000 bis etwa 50 000, vorzugsweise 2 000 bis 25 000 liegen.

Der hier angewandte Ausdruck "Acrylharz" bedeutet ein ausschließlich aus Acrylmonomeren gebildetes Harz. Der Ausdruck "modifiziertes Acrylharz" bedeutet ein aus einem größeren Anteil von Acrylmonomeren und einem kleineren Anteil von Nichtacrylmonomeren gebildetes Harz.

Die erfindungsgemäßen Binder- oder Anstrichs- oder Überzugsmassen werden auf die Unterlage vorzugsweise als kontinuierlicher Film von praktisch gleichmäßiger Dicke aufgetragen und gehärtet, vorzugsweise einer Stärke im Bereich von etwa 2,5 Mikron bis etwa 100 Mikron, was von der Unterlage und der beabsichtigten Endverwendung des überzogenen Produktes abhängig ist. Der Farbbinder kann auf die Unterlage durch übliche Sprühverfahren aufgetragen werden, wobei er hierbei eine Viskosität zwischen etwa 5 und etwa 50, vorzugsweise etwa 10 bis etwa 35 Sekunden (Fordbecher) hat oder er kann durch Aufpinseln, Walzaufziehen, Fließaufziehen oder durch das üblicherweise als Seidenrasterverfahren bezeichnete Verfahren mit geeigneter

Einstellung der Viskosität aufgetragen werden. Das filmbildende Material sollte eine genügend niedrige Viskosität haben, um eine rasche Auftragung auf die Unterlage in praktisch gleichmäßiger Tiefe zu erlauben, und eine ausreichend hohe Viskosität besitzen, sodaß ein Film von 25 Mikron auf einer senkrechten Oberfläche hält, ohne abzusickern. Die Viskosität des Binders kann durch Variieren des Molekulargewichtes des Harzes oder der Harze und/oder durch Änderung der relativen Konzentrationen des Harzbestandteils, des Acrylurethan-Acrylpolymeren und der Vinylmonomeren und/oder durch Änderung der relativen Konzentrationen unterschiedlicher Monomere in den Monomerbestandteil eingestellt werden. Der Binder wird vorzugsweise auf die Unterlage praktisch frei von nichtpolymerisierbaren organischen Lösungsmitteln und/oder Verdünnungsmitteln aufgetragen.

Die aus den bevorzugten Ausführungsformen der Überzugsanstriche gemäß der Erfindung hergestellten Filme werden bei relativ niedrigen Temperaturen, beispielsweise zwischen Raumtemperatur (20 bis 25°C) und der Temperatur gehärtet, bei der eine wesentliche Verdampfung des flüchtigsten Bestandteils einsetzt, gewöhnlich zwischen 20 und 70°C. Die Strahlungsenergie wird in Dosierungen von etwa 0,1 bis etwa 100 Mrad je Sekunde auf das vorzugsweise bewegte Werkstück aufgebracht, wobei der Überzug eine Gesamtdosierung im Bereich von etwa 0,1 bis etwa 100, vorzugsweise etwa 1 bis 25 Mrad erhält. Durch den Elektronenstrahl werden diese Filme in stark gebundene, abnützungs- und wetterbeständige Überzüge überführt,

009839/0547

die folgenden Vorschriften genügen:

<u>Angewandte Unterlage</u>	<u>Art der Aussetzung</u>	<u>Anfordernisse des Versuches</u>
Holz oder Metall	Raumtemperatur, Wassereinweichung	widersteht einer Eintauchung während 240 Stunden in Wasser von 20 bis 25°C ohne wesentlichen Verlust von Glanz oder Filmzusammenhang, d.h. ohne Auftreten von Nadellöchern, Fadenrissen, Rissen oder Abschälung.
Holz	cyclisches Kochen und Backen	widersteht einem 25-fachen Kreislauf von jeweils 4 Stunden Eintauchung in siedendes Wasser und anschließende 15-stündige Trocknung bei 62 bis 63°C ohne wesentlichen Verlust von Glanz oder Filmzusammenhang
Metall	Dehnung	widersteht einer 25 %igen Dehnung ohne Rißbildung; Überzug von 2,5 bis 5 Mikron auf einem Kern von 3,2 mm
Holz oder Metall	Ultraviolettlicht	widersteht einer 2000-stündigen Aussetzung in einem Atlas-Ultraviolett-Kohlebogen-Standard-Weatherometer ohne signifikante Verkalkung und ohne Verlust von Glanz oder Filmzusammenhang.

Als ungesättigte Harze kommen bei einer bevorzugten Ausführungsform Vinylharze mit einem Molekulargewicht oberhalb von 1000, insbesondere zwischen 2000 und 50 000 zur Anwendung, die mindestens 0,5 bis etwa 3 olefinische Nichtsättigungen auf 1 000 Einheiten des Molekulargewichtes aufweisen und bei denen mindestens der größere Teil des Molekulargewichtes sich von Acrylmonomeren ableitet. Sehr günstig sind Mischpolymerisate von Acrylmonomeren mit

Vinylkohlenwasserstoffmonomeren, beispielsweise Methylmethacrylat und Styrol oder Copolymere aus unterschiedlichen Acrylmonomeren, beispielsweise ein Gemisch aus Methylmethacrylat, Äthylacrylat, Glycidylmethacrylat und Methacrylsäure. Ein bevorzugtes Vinylharz mit einem Molekulargewicht zwischen etwa 2 000 und 25 000 und mit 1 bis 2 olefinischen Nichtsättigungen auf 1000 Einheiten des Molekulargewichtes besteht aus einem Copolymeren der folgenden Acrylmonomeren in den jeweils angegebenen relativen Molarkonzentrationen:

a) Methylmethacrylat	2	-	3
b) Äthylacrylat	4	-	6
c) Glycidylmethacrylat	1,25	-	2,25
d) Methacrylsäure	1,25	-	2,25

Die bevorzugten Polyesterharze werden aus acyclischen zweibasischen Säuren oder Anhydriden, beispielsweise Maleinsäureanhydrid, Bernsteinsäure und dergleichen, aliphatischen, cyclischen, zweibasischen Säuren oder Anhydriden, beispielsweise Tetrahydrophthalsäureanhydrid, 1,4-Cyclohexandicarbonsäure und dergleichen und verzweigt-kettigen, mehrwertigen Alkoholen, beispielsweise Neopentylglycol hergestellt. Es können auch die Gesamtheit oder ein Teil des verzweigt-kettigen mehrwertigen Alkohols durch einen geradkettigen mehrwertigen Alkohol, beispielsweise 1,4-Butandiol ersetzt werden. Auch cyclische aromatische zweiwertige Säuren oder Anhydride, beispielsweise Phthalsäureanhydrid, können verwendet werden,

009839/0547

jedoch werden aliphatische cyclische Säuren bevorzugt. Die hier verwendeten Polyesterharze vom Alkydtyp haben Molekulargewichte im Bereich von etwa 1 000 bis etwa 10 000, vorzugsweise oberhalb etwa 2 500 und eine Säurezahl im Bereich von etwa 5 bis etwa 50, vorzugsweise unterhalb etwa 20.

Bei einer weiteren Ausführungsform wird das Harz durch Copolymerisation von Acrylmonomeren hergestellt. Sofern Acrylat- oder Methacrylatmonomere bei dieser Polymerisation verwendet werden, weisen die erhaltenen Acrylharze auch eine Vielzahl von Esterbindungen auf.

Bei einer dritten Ausführungsform besteht das Harz aus einem siliconmodifizierten Polyesterharz. Die bevorzugten, hier eingesetzten siliconmodifizierten Harze sind Harze vom Polyestertyp mit dem vorstehend aufgeführten Ausmaß der Nichtsättigung, wobei sich mindestens 10 Gewichtsprozent, vorteilhafterweise etwa 15 bis etwa 50 Gewichtsprozent und bevorzugt etwa 20 bis 40 Gewichtsprozent von einem Siloxan ableiten, welches vor seinem Einbau eine reaktionsfähige Hydroxylgruppe oder Hydrocarboxygruppe, die an mindestens zwei der Siliciumatome gebunden ist, enthält. Der hier angewandte Ausdruck "Siloxan" bezeichnet Verbindungen mit $\text{-}\overset{|}{\underset{|}{\text{Si}}}\text{-O-}\overset{|}{\underset{|}{\text{Si}}}\text{-}$ Bindungen, wobei die restlichen Valenzen durch einen Kohlenwasserstoffrest, eine Hydrocarboxygruppe, ein Wasserstoffatom oder eine Hydroxylgruppe oder ein Sauerstoffatom besetzt sind, durch das das Siliciumatom unter

Ausbildung einer derartigen Valenz mit einem weiteren Siliciumatom verbunden ist. Von besonderer Bedeutung sind im Rahmen der vorliegenden Erfindung Siloxane mit 3 bis 18 Siliciumatomen, insbesondere cyclische Siloxane mit 3 bis 18 Siliciumatomen oder acyclische Siloxane mit 3 bis 12 Siliciumatomen.

Zur Herstellung dieser Siloxane sind viele Verfahren bekannt. Dazu gehören geregelte Hydrolyse von Silanen, Polymerisation eines Siloxans von niedrigerem Molekulargewicht in Gegenwart eines Alkoxysilans, Umsetzung von Siliciumtetrachlorid mit einem Alkohol und ähnliche Verfahren. Unter anderem ist die Herstellung derartiger Siloxane und ihr Einbau in organische Harze in den US-Patentschriften 3 154 597, 3 074 904, 3 044 980, 3 044 979, 3 015 637, 2 996 479, 2 973 287, 2 937 230, 2 909 549 und 2 877 202 beschrieben.

Bei einer bevorzugten Ausführungsform wird ein siliconmodifiziertes Harz vom Polyestertyp hergestellt, indem zuerst ein acyclisches Siloxan mit einem mehrwertigen Alkohol, vorzugsweise einem verzweigtkettigen mehrwertigen Alkohol, wie Neopentylglycol, umgesetzt wird, worauf anschließend das zunächst erhaltene Produkt mit einer acyclischen, Alpha-Beta-ungesättigten Dicarbonsäure oder einem Anhydrid hiervon, beispielsweise Maleinsäureanhydrid, oder einer cyclischen aliphatischen Dicarbonsäure oder deren Anhydrid, beispielsweise Tetrahydrophthalsäureanhydrid umgesetzt wird.

Bei einer weiteren Ausführungsform wird der Polyester zuerst durch Umsetzung eines der vorstehend aufgeführten mehrwertigen Alkohole, einer acyclischen, Alpha, Beta-ungesättigten Dicarbonsäure oder einem derartigen Anhydrid und einer cyclischen, aliphatischen Dicarbonsäure oder einem derartigen Anhydrid entweder zusammen mit oder auch ohne einem geradkettigen mehrwertigen Alkohol, beispielsweise Propan- oder Butandiol, umgesetzt, worauf anschließend dieses Produkt mit dem Siloxan reagiert wird.

Bei einer weiteren Ausführungsform wird ein ungesättigter Polyester wie bei den vorhergehend geschilderten Ausführungsformen oder ein gesättigter Polyester hergestellt, indem anstelle von Maleinsäureanhydrid eine gesättigte acyclische zweibasische Säure, wie Bernsteinsäure eingesetzt wird, und nach der Umsetzung des Siloxans mit dem Monomeren oder gegebenenfalls dem Polymeren werden die verbliebenen Hydroxyl- oder Hydrocarboxygruppen des Siloxans mit geeigneten ungesättigten hydroxylgruppenhaltigen Monomeren oder Estern von niedrigem Molekulargewicht, beispielsweise dem Reaktionsprodukt aus Maleinsäureanhydrid und einem mehrwertigen Alkohol, umgesetzt, wobei sich die gewünschte Vernetzung für die hier ablaufende Polymerisation ergibt.

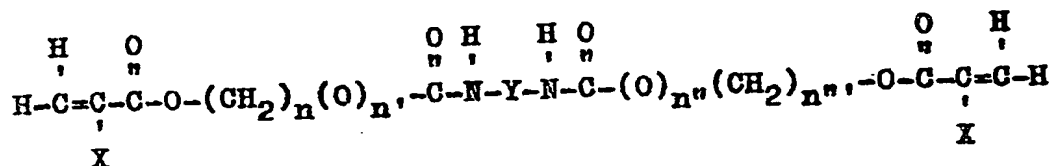
Weiterhin wird bei einer neuen Ausführungsform ein hydroxylgruppenhaltiges Vinylharz hergestellt, indem Vinylmonomere, beispielsweise Acrylsäure, Methacrylsäure und

Ester hiervon, wobei mindestens eine dieser Verbindungen aus einem hydroxylgruppenhaltigen Monomeren, wie 2-Hydroxyäthylmethacrylat besteht, umgesetzt und ein Teil der Hydroxyl- oder Hydrocarbonoxygruppen des Siloxans werden mit den Hydroxylgruppen des Harzes umgesetzt und der restliche Teil wird anschließend mit einer hydroxylgruppenhaltigen ungesättigten Verbindung umgesetzt. Bevorzugt besteht das Polyesterharz aus einem Mischpolymeren einer acyclischen, Alpha, Beta-ungesättigten Dicarbonsäure oder deren Anhydrid, einer cyclischen, aliphatischen Dicarbonsäure oder deren Anhydrid und einem mehrwertigen Alkohol. Besonders bevorzugt besteht hierbei der mehrwertige Alkohol aus einem verzweigt-kettigen Diol, insbesondere Neopentylglycol. Sehr günstig sind z.B. Polyesterharze, die durch Umsetzung von Maleinsäureanhydrid, Tetrahydrophthalsäureanhydrid und einem mehrwertigen Alkohol erhalten wurden. Die in den bevorzugten Anstrichmassen zur Anwendung kommenden Vinylmonomeren bestehen vorzugsweise aus einem Monomergemisch von Acrylmonomeren und Vinylkohlenwasserstoffmonomeren, wobei besonders bevorzugt eine Ausführungsform wird, bei der das Monomergemisch aus etwa 40 bis etwa 60 Gewichtsprozent Acrylmonomeren und entsprechend etwa 60 bis etwa 40 Gewichtsprozent Vinylkohlenwasserstoffmonomeren besteht. Besonders bevorzugt werden als Vinylmonomere Gemische aus Methylmethacrylat und Styrol.

Ganz allgemein besteht das erfindungsgemäß eingesetzte, durch eine Vinylgruppe ungesättigte, urethanhaltige

009838/0547

Additionsprodukt aus einer Verbindung der allgemeinen Formel:



worin X ein Wasserstoffatom oder ein Methylrest, n die Zahl 0 oder eine ganze Zahl von 1 bis 8, n' die Zahl 0 oder 1, n'' die Zahl 0 oder 1, n''' die Zahl 0 oder eine ganze Zahl von 1 bis 8 und Y einen zweiwertigen Kohlenwasserstoffrest mit 6 bis 16 Kohlenstoffatomen bedeuten, wobei n' 0 ist, falls n 0 ist, und 1 ist, falls n mindestens 1 ist, und n'' die Zahl 0 bedeutet, falls n''' 0, oder 1 ist, falls n'' mindestens 1 ist. Diese Verbindungen haben ein Molekulargewicht von höchstens 900 und vorzugsweise höchstens 600.

Die bevorzugten erfindungsgemäßen Binderlösungen enthalten vorteilhafterweise etwa 1 bis 20, günstigerweise 2 bis 15, vorzugsweise etwa 2 bis 10 % des Acrylurethan-Acryladditionsproduktes und etwa 98 bis 80 % einer filmbildenden Lösung eines olefinisch ungesättigten Harzes mit einem Durchschnittsmolekulargewicht oberhalb von etwa 1 000 in Vinylmonomeren, wobei diese Lösung günstigerweise etwa 30 bis 70, vorzugsweise etwa 40 bis 60 % derartiger Harze und etwa 70 bis etwa 30, vorzugsweise 60 bis 40 % nicht-polymerisierter Vinylmonomere enthält. Bei einer hierzu bevorzugten Ausführungsform bestehen die Vinylmonomeren des

Farbbinders aus einem Gemisch von etwa 30 bis etwa 70, vorzugsweise 40 bis 60, und insbesondere 45 bis 55 % Acrylmonomeren, wobei der Rest aus Nichtacrylvinylmonomeren, insbesondere Vinylkohlenwasserstoffmonomeren, bevorzugt Styrol besteht. Beispielsweise kann eine gesteigerte Witterungsbeständigkeit erhalten werden durch eine gesteigerte Konzentration an Acrylmonomeren, wie Methacrylmethacrylat, während eine Erniedrigung der erforderlichen Strahlungsdosierung erhalten werden kann, wenn die Konzentration eines Vinylkohlenwasserstoffmonomeren, wie Styrol, erhöht wird, wobei die jeweiligen Mengen dieser Monomeren so eingestellt werden können, daß sie den jeweiligen Notwendigkeiten gerecht werden.

Die Erfindung wird im Folgenden anhand von Beispielen erläutert, die bevorzugte Ausführungsformen darstellen, ohne die Erfindung zu begrenzen.

Beispiel 1

Ein Acrylurethan-Acrylbinderbestandteil von niedrigem Molekulargewicht wurde aus folgenden Stoffen hergestellt:

	<u>Mol</u>	<u>Gramm</u>
2-Hydroxyäthylmethacrylat	0,3388	44,08
Tolylendiisocyanat, Monomergemisch (1)	0,1540	27,00

(1) 80 % 2,4-Tolylendiisocyanat
20 % 2,6-Tolylendiisocyanat

009839/0547

Das Diisocyanat wurde tropfenweise zu dem Methacrylat unter Rühren unter Stickstoffatmosphäre zugegeben. Eine Zugabegeschwindigkeit wurde beibehalten, sodaß die exotherme Wärmeentwicklung 32°C nicht überstieg. Das Rühren wurde während einer Stunde nach beendeter Zugabe fortgesetzt, worauf das Gemisch 16 Stunden bei Raumtemperatur stehengelassen wurde.

Das Reaktionsprodukt wurde in drei Teile aufgeteilt. Aus dem ersten Teil wurde eine 50 %ige Lösung in Methyläthylketon hergestellt. Aus dem zweiten Teil wurde eine 50 %ige Lösung in gleichen Teilen aus Styrol und Methylmethacrylat hergestellt. Aus dem dritten Teil wurde eine 50 %ige Lösung in Methylmethacrylat hergestellt. Filme von diesen Lösungen wurden auf phosphatierte Stahlbleche von 7,6 · 12,7 cm aufgesprüht. Zum Abdampfen einer wesentlichen Menge des Methyläthylketons wurde ein Verdampfungszeitraum eingeschaltet.

Die Bleche wurden mit einem Elektronenstrahl unter folgenden Bedingungen bestrahlt:

Potential	295 KV
Stromstärke	1 Milliampere
Abstand, Werkstück zur Aussendestelle	25 cm (10 inches)
Atmosphäre	Helium
Lineargeschwindigkeit	4,8 cm/Sec.
Totaldosierung	1,67 Mrad

Die Überzüge zeigten eine Sward-Härte von etwa 54.

009839/0547

Beispiel 2

Ein Farbbinderharz mit einem Silicon-modifizierten Polyester wurde auf folgende Weise hergestellt:

Einem Reaktionsgefäß wurden 1330 kg Neopentylglycol und 1080 kg eines handelsüblichen methoxylierten Teilhydrolysates von Monophenyl- und Phenylmethyilsilanen, die im wesentlichen aus Dimethyltriphenyltrimethoxytrisiloxan bestanden (Dow Corning - Sylkyd 50), zugegeben, welches die folgenden typischen Eigenschaften hatte:

Durchschnittsmolekulargewicht	470
Vereinigungsgewicht	155
Spezifisches Gewicht bei 25°C	1,105
Viskosität bei 25°C, centistokes	13

Die Beschickung wurde auf 174°C erhitzt, bis etwa 215 kg Methanol über Kopf abgegangen waren. Die Beschickung wurde auf 121°C abgekühlt, worauf 196 kg Maleinsäureanhydrid, 969 kg Tetrahydrophthalsäureanhydrid, 2,2 kg Dibutylzinnoxid und 150 kg Xylol zugegeben wurden. Die Temperatur der Beschickung wurde langsam auf 215°C gesteigert und diese Temperatur beibehalten, bis das erhaltene Harz eine Säurezahl von 10 zeigte. Es wurde Vakuum angelegt, um Xylol zu entfernen, worauf 61 kg Hydrochinon zugesetzt wurden und die Beschickung auf 93°C abgekühlt und in einen Mischtank mit 780 kg Styrol gegeben wurde.

Dann wurde eine weiße Mahlmasse hergestellt durch

009839/0547

Vermischen von 3050 kg TiO_2 , 1805 kg des gemäß dem vorstehenden Absatz hergestellten Harzes, 146 kg Styrol, 507 kg Methylmethacrylat und 20 kg Bakers H.P.A., einem wachsartigen Rizinus-ölderivat von hohem Molekulargewicht, um das Vermahlen durch Viskositätseinstellung und Unterstützung zur Beibehaltung einer Pigmentdispersion in dem Schleifgut zu fördern, und dieses Gemisch durch eine übliche Sandschleifmühle geführt. Diese Mahlgrundlage wurde weiterhin mit Styrol und Methylmethacrylat verdünnt und 90 Gewichtsprozent dieser Lösung mit 10 Gewichtsprozent des Acrylurethan-Acrylpolymeren nach Beispiel 1 vermischt, wobei eine Anstrichmasse aus etwa 36 % Harz, etwa 27 % Styrol, etwa 27 % Methylmethacrylat und etwa 10 % des Acrylurethan-Acrylpolymeren erhalten wurde. Ein Film der erhaltenen Anstrichmasse wurde auf Holz sowie Metallbleche aufgesprüht und durch einen Elektronenstrahl unter folgenden Bedingungen bestrahlt:

Potential	295 KV
Stromstärke	1 Milliampere
Abstand, Abgabestelle zu Werkstück	25 cm (10 inches)
Lineargeschwindigkeit	2 cm/Sec.
Durchgänge	2
Gesamtdosierung	10 Mrad.

Beispiel 3

Das Verfahren nach den Beispielen 1 und 2 wurde wiederholt mit der Ausnahme, daß die Menge des angewandten Acryl-

008839/0547

urethan-Acrylpolymeren von 10 Gewichtsprozent auf 2, 8, 12, 15 und 20 Gewichtsprozent bei getrennten Auftragungen geändert wurde. Es wurden auch hierbei gut härtende ausgezeichnete Überzüge erhalten.

Beispiel 4

Ein Farbbinderharz mit einem siliconmodifizierten Polyester wurde auf folgende Weise hergestellt:

In ein Reaktionsgefäß wurden 70 kg Neopentylglycol, 10 kg Xylol und 35 kg eines handelsüblichen (Dow Corning Z-6018) mit Hydroxylgruppen reagierenden cyclischen Polysiloxans der folgenden Eigenschaften eingebracht:

Hydroxylgehalt, Dean-Stark

% kondensierbar	5,5
-----------------	-----

% frei	0,5
--------	-----

Durchschnittsmolekulargewicht	1600
-------------------------------	------

Vereinigungsgewicht	400
---------------------	-----

Refraktionsindex	1,531 bis 1,539
------------------	-----------------

Durran-Erweichungspunkt

Quecksilbermethode °C	93
-----------------------	----

Bei 60 % Feststoff in Xylol

Spezifisches Gewicht bei 25°C	1,075
-------------------------------	-------

Viskosität bei 25°C, centipoises	33
----------------------------------	----

Gardner-Holdt	A-1
---------------	-----

Die Beschickung wurde auf 174°C während $2\frac{1}{2}$ Stunden erhitzt, worauf 13,7 kg Maleinsäureanhydrid, 54,2 kg Tetrahydrophthalsäureanhydrid und 220 g Dibutylzinnoxid zugegeben wurden. Die Temperatur der Masse wurde langsam auf 221°C gesteigert und diese Temperatur beibehalten, bis das erhaltene Harz eine Säurezahl von etwa 10 zeigte. Ein Teil des Xylols und Reaktionswassers wurden während des Erhitzens entfernt und der Überschuß dann durch Vakuum abgenommen. Zu der Beschickung wurden 27,5 g Hydrochinon zugegeben und die Masse auf $82,5^{\circ}\text{C}$ abgekühlt und mit 40 kg Styrol verdünnt.

Eine weiße Mahlmasse wurde dann durch Vermischen von 3050 kg TiO_2 , 1805 kg des wie im vorstehenden Absatz hergestellten Harzes, 146 kg Styrol, 507 kg Methylmethacrylat und 20 kg Bakers M.P.A., einem wachsartigen Rizinusölderivat von hohem Molekulargewicht zur Erleichterung des Vermahlens durch Viskositätseinstellung und Unterstützung der Beibehaltung der Pigmentdispersion in der Mahlmasse hergestellt und dieses Gemisch durch eine übliche Sandschleifeinrichtung geführt.

Die Mahlmasse wurde weiterhin mit Styrol und Methylmethacrylat verdünnt und 95 Gewichts-% dieser Lösung mit 5 Gewichts-% des Acrylurethan-Acrylpolymeren nach Beispiel 1 vermischt, sodaß sich eine Anstrichmasse aus etwa 38 % Harz, etwa 28,5 % Styrol, etwa 28,5 % Methylmethacrylat und 5 % des Acrylurethan-Acrylpolymeren ergab. Ein Film der erhaltenen Anstrichmasse wurde auf Holzplatten und Metallbleche aufgetragen und durch einen Elektronenstrahl unter folgenden

Bedingungen bestrahlt:

Potential	295 KV
Stromstärke	1 Milliampere
Abstand, Abgabequelle zu Werkstück	25 cm (10 inches)
Lineargeschwindigkeit	1,6 cm/Sec.
Durchgänge	2
Gesamtdosierung	10 Mrad

Beispiel 5

Das Verfahren der Beispiele 1 und 2 wurde wiederholt mit der Ausnahme, daß Neopentylglykol, Maleinsäureanhydrid und Tetrahydrophthalsäureanhydrid zusammen umgesetzt wurden und das Produkt anschließend mit Siloxan umgesetzt wurde, bis sich eine klare Masse bei maximal 176°C ergab. Auch hier wurden sehr überzeugend ausgehärtete Anstrichmassen erhalten.

Beispiel 6

Ein Harz wurde aus folgenden Monomeren hergestellt:

	<u>Mol</u>	<u>Gramm</u>
Maleinsäureanhydrid	3,6	353,0
Tetrahydrophthalsäureanhydrid	6,4	973,8
Neopentylglykol	14,0	1458,1

009839/0547

Eine Schmelzerhitzung von Tetrahydrophthalsäureanhydrid und Neopentylglykol wurde während 23 Stunden durchgeführt. Wasser ging bei 165°C über und eine Maximaltemperatur von 180°C wurde erhalten. Das erhaltene Harz hatte eine Säurezahl von unterhalb 15 und wurde auf Raumtemperatur abgekühlt, worauf Maleinsäureanhydrid zusammen mit 1,39 g Hydrochinon und 300 ccm Xylol zugegeben wurde. Die Beschickung wurde bis zu einer Säurezahl von 10 erhitzt, wobei Wasser bei etwa 140°C überging und eine Maximaltemperatur von 180°C erreicht wurde.

Ein Anstrichsbinder wurde unter Verwendung von 4 Gewichtsteilen des Acrylurethan-Acrylpolymeren nach Beispiel 1, 48 Gewichtsteilen des vorstehenden Harzes, 24 Gewichtsteilen Styrol und 24 Gewichtsteilen Methylmethacrylat hergestellt. Der Binder wurde auf Holzplatten und Metallbleche aufgesprüht und wie in den vorhergehenden Beispielen bestrahlt.

Weiterhin wurde ein Farbbinder unter Verwendung von 2 Gewichtsteilen des Acrylurethan-Acrylpolymeren nach Beispiel 1, 25 Gewichtsteilen des vorstehenden Polyesterharzes, 10 Gewichtsteilen Styrol, 10 Gewichtsteilen Methylmethacrylat und 5 Gewichtsteilen Äthylenglykoldimethacrylat hergestellt. Der Binder wurde auf Holz- und Metallplatten aufgesprüht und wie in den vorhergehenden Beispielen bestrahlt, wobei sehr zufriedenstellende Überzüge erhalten wurden.

Beispiel 7

Ein Acrylanstrichsbinderharz wurde aus folgenden Monomeren hergestellt:

	<u>Mol</u>	<u>Gramm</u>
(a) Methylmethacrylat	2,6	260,0
(b) Äthylacrylat	5,0	500,0
(c) Glycidylmethacrylat	1,7	240,0
(d) Methacrylsäure	1,7	146,5
(e) Xylol	1000 ml	
(f) Benzoylperoxyd		10,0
(g) Hydrochinon		0,2

Das Xylol wurde auf 130°C unter Stickstoff erhitzt und fortlaufend gerührt. Die Monomeren (a), (b) und (c), der Reaktionsinitiator (f) und das Hydrochinon (g) wurden dem Xylol zugegeben. Die Monomeren (a), (b) und (c) wurden getrennt und anteilweise im Verlauf von 3 Stunden zugegeben. Die Beschickung wurde auf 130 - 133°C während 3 Stunden erhitzt, Dann wurde die Masse auf etwa 50°C abgekühlt.

Die Methacrylsäure (d) wurde der Masse zugesetzt und die Temperatur auf 138°C allmählich im Verlauf von etwa 1,5 Stunden erhöht. Diese Temperatur wurde während etwa 1 Stunde beibehalten und dann das Xylol entfernt.

Ein Anstrichsbinder wurde durch Vermischen des hierdurch erhaltenen Acrylpolymeren (45 Gewichtsteile), 15 Ge-

009839/0547

wichtsteile Styrol, 35 Gewichtsteile Methylmethacrylat und 5 Gewichtsteilen des Acrylurethan-Acrylpolymeren nach Beispiel 1 hergestellt. Ein Film dieses Binders wurde auf Holzplatten und Metallbleche aufgesprüht und durch einen Elektronenstrahl wie in den vorstehenden Beispielen bestrahlt, wobei ein ausgezeichneter Überszug erhalten wurde.

Beispiel 8

Das Verfahren nach Beispiel 7 wurde wiederholt mit der Ausnahme, daß 0,6 Mol Methylmethacrylat in dem Harz durch 0,6 Mol Styrol ersetzt wurden und Hexamethylen-diisocyanat anstelle von Tolylen-diisocyanat eingesetzt wurde.

Beispiel 9

Das Verfahren nach Beispiel 2 wurde wiederholt, wobei jedoch das Potential des Elektronenstrahls auf etwa 175.000 Elektronenvolt eingestellt wurde. Die Aussetzung wurde so geregelt, daß sich eine derjenigen nach Beispiel 2 äquivalente Gesamtdosierung ergab.

Beispiel 10

Das Verfahren nach Beispiel 2 wurde wiederholt, wobei jedoch das Potential des Elektronenstrahles auf etwa 400.000 Elektronenvolt eingestellt wurde. Die Aussetzung wurde so geregelt, daß sich eine derjenigen von Beispiel 2 äquivalente Gesamtdosierung ergab.

Beispiel 11

Das Verfahren nach Beispiel 7 wurde wiederholt, wobei jedoch die Konzentrationen der Bestandteile der Harz-Monomerlösung vor der Zugabe von 5 % des Acrylurethan-Acrylpolymeren nach Beispiel 1 variiert wurden.

Es wurden folgende Konzentrationen angewandt:

<u>Harz %</u>	<u>Styrol %</u>	<u>Methylmethacrylat %</u>
60	20	20
50	20	30
50	30	20
40	30	30

Der Arylurethan-Acrylpolymer-Modifizierer wurde dann zugegeben und die einzelnen Anstrichsbinder auf Holzplatten und Metallbleche aufgesprüht und wie in den vorhergehenden Beispielen bestrahlt. Wie in den Beispielen 8 bis 10 wurden ausgezeichnete, abriebs- und witterungsbeständige Überzüge erhalten.

Die angewandte Abkürzung Mrad bedeutet 1.000.000 Rad. Der Ausdruck "Rad" bedeutet die Strahlungsdosierung, welche eine Absorption von 100 erg Energie je Gramm des Absorptionsmittels, beispielsweise des Überzugsfilmes ergibt. Die Elektronen aussendende Einrichtung kann ein Elektronenlinearbeschleuniger sein, der ein Gleichstrompotential in dem vorstehend aufgeführten Bereich ergibt. Bei einer derartigen Einrichtung werden Elektronen gewöhnlich von einem heißen Faden ausgesandt und durch einen einheitlichen Spannungsanstieg

009839/0547

beschleunigt. Der Elektronenstrahl, der etwa 3,2 mm Durchmesser an diesem Punkt haben kann, wird dann in einer Richtung abgeblendet, sodaß sich ein fächerförmiger Strahl ergibt, worauf er durch ein Metallfenster, beispielsweise eine Magnesium-Thorium-Legierung von etwa 0,007 cm Stärke geführt wird.

P a t e n t a n s p r ü c h e

1. Durch Strahlung härtbare Anstrichs- und Überzugsmasse aus einer filmbildenden Lösung eines organischen Harzes, gekennzeichnet durch einen Gehalt eines Acrylsäureurethan-acryladditionsproduktes mit einem Molekulargewicht unterhalb 900, insbesondere unterhalb 600, aus einem Diisocyanat und einem Überschuß eines Monohydroxy^{acryl}monomeren mit 3 bis 12 Kohlenstoffatomen als Anstrichs- oder Überzugsbinder.

vgl. Bd. 1.
103

1159 552

2. Masse nach Anspruch 1, gekennzeichnet durch den Gehalt eines Additionsproduktes eines Tolylendiisocyanates.

3. Masse nach Anspruch 1 oder 2, gekennzeichnet durch einen Gehalt an Vinylmonomeren, insbesondere einem Gemisch aus Acrylmonomeren und Vinylkohlenwasserstoffmonomeren.

4. Masse nach Anspruch 3, gekennzeichnet durch einen Gehalt eines Vinylmonomerengemisches aus Methylmethacrylat und Styrol.

5. Masse nach Anspruch 1 bis 4, gekennzeichnet durch den Gehalt eines olefinisch ungesättigten Harzes mit einem Molekulargewicht oberhalb 1000 und mit 0,5 bis 3, insbesondere 1 bis 2 olefinischen Nichtsättigungen auf 1000 Einheiten des Molekulargewichtes.

6. Masse nach Anspruch 5, gekennzeichnet durch einen Gehalt an Polyestern, siliconmodifizierten Polyestern, Acrylharzen und modifizierten Acrylharzen oder Acrylmischpolymerisaten als olefinisch ungesättigte Harze.

009639/0547

7. Masse nach Anspruch 6, gekennzeichnet durch den Gehalt eines Acrylmischpolymerisates mit einem größeren Anteil an Acrylmonomeren, insbesondere Methylmethacrylat und einem kleineren Gehalt an Vinylmonomeren, insbesondere Styrol.
8. Masse nach Anspruch 6, gekennzeichnet durch einen Gehalt an mit cyclischen oder acyclischen Siloxanen mit 3 bis 18 Siliciumatomen, insbesondere 3 bis 12 Siliciumatomen, modifizierten Polyestern.
9. Masse nach Anspruch 6 bis 8, gekennzeichnet durch den Gehalt eines olefinisch ungesättigten Harzes mit einem Molekulargewicht zwischen 2 000 und 50 000, insbesondere 2 000 bis 25 000.
10. Masse nach Anspruch 1 bis 9, gekennzeichnet durch einen Gehalt von etwa 2 bis etwa 20 Gewichts-% des Additionsproduktes, etwa 80 bis 98 Gewichtsprozent einer filmbildenden Lösung aus etwa 30 bis etwa 70 Gewichts-% Vinylmonomeren und etwa 70 bis etwa 30 % des organischen olefinisch ungesättigten Harzes, das etwa 0,5 bis etwa 3 olefinische Nichtsättigungen auf 1 000 Einheiten des Molekulargewichtes, insbesondere 1 bis 2 olefinische Nichtsättigungen aufweist.
11. Masse nach Anspruch 10, gekennzeichnet durch eine Zusammensetzung der filmbildenden Lösung aus etwa 40 bis 60 Gewichtsprozent Vinylmonomeren und etwa 60 bis 40 Gewichtsprozent des organischen Harzes.

009839/0547

12. Anwendung der Masse nach Anspruch 1 bis 11 zum Überziehen von Metall- und Holzgegenständen, dadurch gekennzeichnet, daß auf der Unterlage ein Film der Anstrichmasse aufgetragen wird und der Film auf der Unterlage mit ionisierender Strahlung unter Copolymerisation des Harzes und der Vinylmonomeren behandelt wird.

13. Anwendung nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß als ionisierende Strahlung ein Elektronenstrahl verwendet wird.

14. Anwendung nach Anspruch 12 oder 13, dadurch gekennzeichnet, daß eine ionisierende Strahlung mit einem Potential zwischen etwa 150 000 und etwa 450 000 Elektronenvolt verwendet wird.

15. Anwendung nach Anspruch 12 bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß eine Filmstärke von etwa 2,5 bis 100 Mikron verwendet wird.

This Page Blank (uspto)

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☒ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☒ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☒ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.

This Page Blank (uspto)